



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月24日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-215168

[ST.10/C]:

[JP2002-215168]

出 願 人

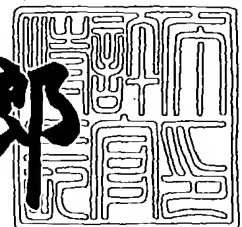
Applicant(s):

ソニー株式会社

2003年 5月16日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太 田 信 一 郎



出証番号 出証特2003-3036602

【書類名】 特許願

【整理番号】 0190094304

【提出日】 平成14年 7月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内

【氏名】 加藤 良和

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内

【氏名】 高木 良介

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100098785

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤島 洋一郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019482

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9708092

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 正極およびそれを備えた電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤層を有する正極であって、

前記正極合剤層は、前記結着剤として、合成ゴム系ラテックス型接着剤と増粘剤とを含有し、

前記正極合剤層におけるそれらの含有量は、前記合成ゴム系ラテックス型接着剤が2質量%以上4質量%以下、前記増粘剤が0.5質量%以上2.5質量%以下である

ことを特徴とする正極。

【請求項2】 前記正極合剤層は、前記正極活物質として、オリビン型構造を有するリチウムリン酸化物を含有することを特徴とする請求項1記載の正極。

【請求項3】 前記正極合剤層は、導電剤としての炭素材を含有し、
前記炭素材の含有量は、前記正極活物質と前記炭素材との合計に対して5質量%以上12質量%以下である

ことを特徴とする請求項1記載の正極。

【請求項4】 正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤層を有する正極であって、

前記正極合剤層は、前記結着剤としてマレイン酸変性されたポリフッ化ビニリデンを含有し、

前記正極合剤層におけるその含有量は0.5質量%以上4質量%以下であることを特徴とする正極。

【請求項5】 前記マレイン酸変性されたポリフッ化ビニリデンの変性量は、0.1質量%以上0.4質量%以下であることを特徴とする請求項4記載の正極。

【請求項6】 前記マレイン酸変性されたポリフッ化ビニリデンの一部はヘキサフルオロプロピレンにより置換されており、その置換割合は5質量%以下であることを特徴とする請求項4記載の正極。

【請求項7】 前記正極合剤層は、前記正極活物質として、オリビン型構造を有するリチウムリン酸化物を含有することを特徴とする請求項4記載の正極。

【請求項8】 前記正極合剤層は、導電剤としての炭素材を含有し、前記炭素材の含有量は、前記正極活物質と前記炭素材との合計に対して5質量%以上12質量%以下である

ことを特徴とする請求項4記載の正極。

【請求項9】 正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、前記正極は、正極活物質と、結着剤である合成ゴム系ラテックス型接着剤および増粘剤とを含有する正極合剤層を有し、

前記正極合剤層における前記合成ゴム系ラテックス型接着剤の含有量は2質量%以上4質量%以下、前記増粘剤の含有量は0.5質量%以上2.5質量%以下であり、

充電終止電圧は4.0V以下である

ことを特徴とする電池。

【請求項10】 前記正極合剤層は、前記正極活物質として、オリビン型構造を有するリチウムリン酸化物を含有することを特徴とする請求項9記載の電池

【請求項11】 前記正極合剤層は、導電剤としての炭素材を含有し、前記炭素材の含有量は、前記正極活物質と前記炭素材との合計に対して5質量%以上12質量%以下である

ことを特徴とする請求項9記載の電池。

【請求項12】 正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、前記正極は、正極活物質と、結着剤であるマレイン酸変性されたポリフッ化ビニリデンとを含有し、

前記正極合剤層における前記マレイン酸変性されたポリフッ化ビニリデンの含有量は0.5質量%以上4質量%以下であり、

充電終止電圧は4.0V以下である

ことを特徴とする電池。

【請求項13】 前記マレイン酸変性されたポリフッ化ビニリデンの変性量

は、0.1質量%以上0.4質量%以下であることを特徴とする請求項12記載の電池。

【請求項14】 前記マレイン酸変性されたポリフッ化ビニリデンの一部はヘキサフルオロプロピレンにより置換されており、その置換割合は5質量%以下であることを特徴とする請求項12記載の電池。

【請求項15】 前記正極合剤層は、前記正極活物質として、オリビン型構造を有するリチウムリン酸化物を含有することを特徴とする請求項12記載の電池。

【請求項16】 前記正極合剤層は、導電剤としての炭素材を含有し、前記炭素材の含有量は、前記正極活物質と前記炭素材との合計に対して5質量%以上12質量%以下であることを特徴とする請求項12記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤層を有する正極、およびそれを備えた電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子技術の進歩に伴い、カメラ一体型VTR（ビデオテープレコーダ）、携帯電話あるいはラップトップコンピュータなどの小型ポータブル電子機器が数多く普及し、それらの小型化および軽量化が図られている。そこで、それらに使用するポータブル電源として、小型かつ軽量で高エネルギー密度を有する電池、特に二次電池の開発が進められている。

【0003】

中でも、リチウム金属、リチウム化合物、あるいはリチウムイオンを吸蔵、放出可能な物質を負極活物質とする二次電池は、高い電圧と優れた可逆性を特徴としている。特に正極活物質としてリチウムと遷移金属との複合酸化物を用い、負極活物質として炭素系材料を用いたリチウムイオン二次電池は、従来の鉛二次電

池やニッケル-カドミウム二次電池などに比べ、軽量で放電容量も大きいことから、携帯電話やノート型パソコンなどの電子機器に広く使用されている。

【 0 0 0 4 】

現在、一般に用いられているリチウムイオン二次電池の正極活物質としては、主に LiCoO_2 が挙げられるが、負荷特性、充放電サイクル寿命、安全性などの面で、いまだ課題が残っている。特に、負荷特性を向上させるためには、電極を平滑にし、さらに薄膜化する必要がある。それらを達成するためには、電極を構成する材料の粒径を小さくし、導電性を向上させる必要があるが、粒径を小さくすると比表面積が大きくなり、より多くの結着材を添加しないと、電極が脆くなり、十分な剥離強度を得ることができない。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来より結着剤として主に用いられてきたポリフッ化ビニリデン (PVDF) は非導電性重合体であるので、増量すると電極における活物質量の割合が低下し、充放電容量が低下するだけでなく、電子の移動を妨げ、電極の内部抵抗が増大し、電池の充放電サイクル寿命、電池の高負荷充放電の能力を大幅に劣化させるという問題があった。さらに、電極が硬く脆くなり、電極剥離、ヒビ割れを生じるという問題があった。

【 0 0 0 6 】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、強度の高い薄膜電極を実現できるとともに、負荷特性が改善され、更には、充放電容量および容量維持率が高く、充放電サイクル寿命が良好な正極および電池を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明による第 1 の正極は、正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤層を有するものであって、正極合剤層は、前記結着剤として、合成ゴム系ラテックス型接着剤と増粘剤とを含有し、正極合剤層におけるそれらの含有量は、合成ゴム系ラテックス型接着剤が 2 質量%以上 4 質量%以下、増粘剤が 0.5 質量%以上 2

． 5 質量%以下のものである。

【 0 0 0 8 】

本発明による第 2 の正極は、正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤層を有するものであって、正極合剤層は、結着剤としてマレイン酸変性されたポリフッ化ビニリデンを含有し、正極合剤層におけるその含有量は 0. 5 質量%以上 4 質量%以下のものである。

【 0 0 0 9 】

本発明による第 1 の電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、正極は、正極活物質と、結着剤である合成ゴム系ラテックス型接着剤および増粘剤とを含有する正極合剤層を有し、正極合剤層における合成ゴム系ラテックス型接着剤の含有量は 2 質量%以上 4 質量%以下、増粘剤の含有量は 0. 5 質量%以上 2. 5 質量%以下であり、充電終止電圧は 4. 0 V 以下のものである。

【 0 0 1 0 】

本発明による第 2 の電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、正極は、正極活物質と、結着剤であるマレイン酸変性されたポリフッ化ビニリデンとを含有し、正極合剤層におけるマレイン酸変性されたポリフッ化ビニリデンの含有量は 0. 5 質量%以上 4 質量%以下であり、充電終止電圧は 4. 0 V 以下のものである。

【 0 0 1 1 】

本発明による第 1 の正極では、結着剤として、合成ゴム系ラテックス型接着剤および増粘剤を含有しているので、高い柔軟性および平滑性が得られる。よって、電極剥離および割れが防止される。また、本発明による第 1 または第 2 の正極では、結着剤として、合成ゴム系ラテックス型接着剤および増粘剤を、またはマレイン酸変性されたポリフッ化ビニリデンを含有しているので、結着剤の含有量を低くすることが可能となり、活物質量の割合を増加させ、容量を増大させることが可能となると共に、電子の移動をスムーズにさせ、抵抗を減少させることが可能となる。

【 0 0 1 2 】

本発明による第 1 または第 2 の電池では、本発明の第 1 または第 2 の正極を用

いているので、充放電容量の増大および内部抵抗の減少が図られ、充放電容量および充放電サイクル寿命が向上すると共に、負荷特性が向上する。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

【0014】

図1は、本発明の一実施の形態に係る二次電池を分解して表すものであり、図2は、図1に示した電池素子20のI-I線に沿った断面構成を表すものである。なお、ここでは、リチウムを電極反応種として用いる二次電池を製造する場合について説明する。また、本実施の形態にかかる正極は二次電池の正極として用いられているので、以下併せて説明する。

【0015】

この二次電池は、フィルム状の外装部材30a、30bの内部に、正極21と負極22とが電解質層23およびセパレータ24を介して積層して巻回された電池素子20が圧着されて封入されている。外装部材30a、30bは、例えば、ポリオレフィンフィルム、アルミニウム箔およびポリオレフィンフィルムをこの順に張り合わせたアルミラミネートフィルムにより構成されており、外装部材30a、30bの外縁部同士が密着している。また、外装部材30a、30bから正極リード線11および負極リード線12の一端が出ている。外装部材30a、30bと、正極リード線11および負極リード線12との間には例えば密着フィルム31が挿入されている。なお、密着フィルム31は、絶縁性を確保すると共に、正極リード線11および負極リード線12と外装部材30a、30bとの接着性を向上させるためのものである。

【0016】

電池素子20は、例えばセパレータ24、電解質層23、正極21、電解質層23、セパレータ24、電解質層23、負極22、電解質層23が順次積層されて巻回されており、その最外周部には保護テープ25が例えば接着されている。電池素子20の正極21には正極リード線11が接続されており、負極22には負極リード線12が接続されている。正極リード線11および負極リード線12

は、それぞれ、電気伝導性をもつ金属または合金により形成することができる。
例えば、正極リード線 11 はアルミニウム、負極リード線 12 はニッケルにより形成することが好ましい。

【0017】

正極 21 は、例えば、正極集電体層 21a と正極合剤層 21b とにより構成されており、正極集電体層 21a の両面あるいは片面に正極合剤層 21b が設けられた構造を有している。正極集電体層 21a は、例えば、アルミニウム箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。正極合剤層 21b は、例えば、リチウムリン酸化物などの正極活物質と、以下に示す結着剤とを含んでおり、更に導電剤を含んでいてもよい。また、正極集電体層 21a の一端部には正極合剤層 21b が設けられておらず、端部が露出している。この露出した端部に正極リード線 11 が取り付けられている。

【0018】

リチウムリン酸化物は、例えばオリビン型構造を有しており、マンガン (Mn)、クロム (Cr)、コバルト (Co)、銅 (Cu)、ニッケル (Ni)、バナジウム (V)、モリブデン (Mo)、チタン (Ti)、亜鉛 (Zn)、アルミニウム (Al)、ガリウム (Ga)、マグネシウム (Mg)、ホウ素 (B)、ニオブ (Nb)、および鉄 (Fe) よりなる群のうちの少なくとも 1 種の第 1 の元素と、リチウムと、リンと、酸素とを含んでいる。このリチウムリン酸化物の化学式は、例えば Li_xMPO_4 ($0 < x \leq 1.2$) で示され、式中、M は第 1 の元素を表す。具体例としては、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{PO}_4$ および $\text{LiFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$ などが挙げられる。特に、資源が豊富で安価なリチウム鉄リン複合酸化物が好ましい。

【0019】

このリチウムリン酸化物は、充電終止電圧を 4.0 V 以下に制御する場合において優れた特性を得ることができるものである。後述する結着剤は充電終止電圧が 4.0 V を超えると分解が生じてしまうが、このリチウムリン酸化物を正極活物質として用い、充電終止電圧を 4.0 V 以下に制御するようにすれば、高い電

池特性を得ることができるので好ましい。なお、正極活物質としては、充電終止電圧を4.0V以下に制御可能な他の物質を用いるようにしてもよく、リチウムリン酸化物と組み合わせて用いるようにしてもよい。

【0020】

正極活物質の平均粒径は、例えば0.5 μ m以上3 μ m以下とすることが好ましい。平均粒径を小さくすることにより正極21を平滑にかつ薄膜化することができるからである。また、後述する結着剤を用いれば、平均粒径を小さくしても、結着剤の割合を増加させることなく、柔軟性を有する平滑な正極21を得ることができるからである。

【0021】

結着剤としては、例えば、合成ゴム系ラテックス型接着剤および増粘剤を用いることが好ましい。これにより、柔軟性を有する平滑な正極21を得ることができ、電極剥離および割れを防ぐことができるからである。更に、従来よりも結着剤を減量することが可能となり、正極活物質量の割合を増やせるだけでなく、電子の移動をスムーズにさせ、電池の内部抵抗を減少させることができるからである。

【0022】

合成ゴム系ラテックス型接着剤としては、例えば、スチレンブタジエンゴムラテックス、ニトリルブタジエンゴムラテックス、メチルメタクリレートブタジエンゴムラテックス、クロロプレンゴムラテックスなどが挙げられ、これらのうちいずれか1種または2種以上を混合しても用いてもよい。また、増粘剤としては、ポリアクリル酸やポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミドなどの合成高分子や、メチルセルロース、エチルセルロース、トリエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、アミノエチルセルロースなどのセルロースエーテル系樹脂もしくはそれらのナトリウム塩型、アンモニウム塩型のものが挙げられ、これらのうちいずれか1種または2種以上を混合して用いてもよい。なお、これらの物質のうち、比較的安価で用いられやすいことを考慮すれば、アンモニウム塩型で、耐塩性のあるポリアクリル酸を用いるのが好ましい。

【 0 0 2 3 】

正極合剤層 2 1 b における合成ゴム系ラテックス型接着剤の含有量は、正極合剤層 2 1 b の全質量に対して 2 質量%以上 4 質量%以下、正極合剤層 2 1 b における増粘剤の含有量は、正極合剤層 2 1 b の全質量に対して 0. 5 質量%以上 2. 5 質量%以下であることが好ましい。合成ゴム系ラテックス型接着剤の含有量が上記範囲よりも多くなると、正極合剤層 2 1 b を形成する際に粘度が著しく上昇して、正極集電体層 2 1 a に塗布することが難しくなり、含有量が少なくなると、正極合剤層 2 1 b が脆くなり、十分な強度が得られなくなるからである。また、増粘剤の含有量が上記範囲よりも多くなると、正極合剤層 2 1 b を形成する際にゲル化が著しく、正極集電体層 2 1 a に塗布することができなくなり、含有量が少なくなると、正極合剤層 2 1 b が脆くなり、十分な強度が得られなくなるからである。

【 0 0 2 4 】

また、別の結着剤として、マレイン酸変性されたポリフッ化ビニリデン（以下マレイン酸変性ポリフッ化ビニリデンと呼ぶ）を用いることも好ましい。これによっても、剥離強度の向上により従来よりも結着剤を減量することができるからである。マレイン酸変性量は、0. 1 質量%以上 0. 4 質量%以下の範囲であることが好ましい。変性量が上記範囲よりも多くなると、正極合剤層 2 1 b を形成する際にゲル化が著しく、正極集電体層 2 1 a に塗布することができなくなり、変性量が少なくなると、正極合剤層 2 1 b が脆くなり、十分な強度が得られなくなるからである。

【 0 0 2 5 】

さらに、マレイン酸変性ポリフッ化ビニリデンの一部をヘキサフルオロプロピレン（H F P r）で置換したもの（以下、H F P r 置換マレイン酸変性ポリフッ化ビニリデンと呼ぶ）を結着剤として用いることも好ましい。正極合剤の塗布性状を向上し、より高い放電容量が得られ、サイクル特性を改善することができるからである。ヘキサフルオロプロピレンの置換割合は、5 質量%以下であることが好ましい。5 質量%を超えると、剥離強度は得られるものの、電解液の吸収が激しく、充放電による剥離を起こしやすく、サイクル寿命も低下しやすいからで

ある。

【0026】

正極合剤におけるマレイン酸変性ポリフッ化ビニリデンあるいはHFPr置換マレイン酸変性ポリフッ化ビニリデンの含有量は、正極合剤の全質量に対して0.5質量%以上4質量%以下であることが好ましい。含有量が上記範囲よりも多くなると、正極合剤層21bを形成する際にゲル化が著しく、正極集電体層21aに塗布することができなくなり、含有量が少なくなると、正極合剤層21bが脆くなり、十分な強度が得られなくなるからである。

【0027】

また、導電剤としては、例えばケッチェンブラックのようなカーボンブラックあるいはグラファイトなどの炭素材が挙げられる。この炭素材は正極活物質内に含まれることが好ましく、その含有量は、正極活物質と炭素材との合計に対して5質量%以上12質量%以下の範囲であることが好ましい。5質量%未満であると、導電性が極端に悪くなり、負荷特性の大幅劣化と充放電容量の劣化が起これ、12質量%を超えると、正極活物質に対して過剰となり、正極合剤層21aの高密度が大きく、結着剤の含有量をさらに増やす必要性がでてくるため好ましくないからである。

【0028】

負極22は、例えば、正極21と同様に、負極集電体層22aの両面あるいは片面に負極合剤層22bがそれぞれ設けられた構造を有している。負極集電体層22aは、例えば、銅箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。負極合剤層22bは、例えば、電極活物質であるリチウムを吸蔵および脱離することが可能な負極材料のいずれか1種または2種以上を含んで構成されており、必要に応じて更に、ポリフッ化ビニリデンなどの結着剤を含んでいる。また、負極集電体層22aの一端部には負極合剤層22bが設けられておらず、端部が露出している。この露出した端部に負極リード線12が取り付けられている。

【0029】

リチウムを吸蔵・脱離可能な負極材料としては、例えば、炭素材料、金属酸化

物あるいは高分子材料などが挙げられる。炭素材料としては、例えば、熱分解炭素類、コークス類、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、球状炭素あるいは活性炭などがある。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスあるいは石油コークスなどがあり、有機高分子化合物焼成体というのは、フェノール樹脂やフラン樹脂などの高分子材料などの高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいい、炭素繊維には、メソフェーズカーボンファイバーなどがあり、球状炭素には、メソフェーズカーボンマイクロビーズなどがある。また金属酸化物としては、酸化鉄、酸化ルテニウムあるいは酸化モリブデンなどが挙げられ、高分子材料としてはポリアセチレンあるいはポリピロールなどが挙げられる。

【0030】

リチウムを吸蔵・脱離可能な負極材料としては、また、リチウムと合金を形成可能な金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物も挙げられる。なお、合金には、2種以上の金属元素からなるものに加えて、1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とからなるものも含める。その組織には固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物あるいはそれらのうち2種以上が共存するものがある。

【0031】

このような金属あるいは半金属元素としては、例えば、スズ（S_n）、鉛（P_b）、アルミニウム（A_l）、インジウム（I_n）、ケイ素（S_i）、亜鉛（Z_n）、アンチモン（S_b）、ビスマス（B_i）、ガリウム（G_a）、ゲルマニウム（G_e）、ヒ素（A_s）、銀（A_g）、ハフニウム（H_f）、ジルコニウム（Z_r）およびイットリウム（Y）が挙げられる。これらの合金あるいは化合物としては、例えば、化学式 $M a_s M b_t L i_u$ 、あるいは化学式 $M a_p M c_q M d_r$ で表されるものが挙げられる。これらの化学式において、M a はリチウムと合金を形成可能な金属元素および半金属元素のうち少なくとも1種を表し、M b はリチウムおよびM a 以外の金属元素および半金属元素のうち少なくとも1種を表し、M c は非金属元素の少なくとも1種を表し、M d はM a 以外の金属元素および半金属元素のうち少なくとも1種を表す。また、s, t, u, p, q および

r の値はそれぞれ $s > 0$ 、 $t \geq 0$ 、 $p > 0$ 、 $q > 0$ 、 $r \geq 0$ である。

【0032】

中でも、4B族の金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物が好ましく、特に好ましいのはケイ素あるいはスズ、またはこれらの合金あるいは化合物である。これらは結晶質のものでもアモルファスのものでもよい。

【0033】

このような合金あるいは化合物について具体的に例を挙げれば、 LiAl 、 AlSb 、 CuMgSb 、 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Mg_2Sn 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_5Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 VSi_2 、 WSi_2 、 ZnSi_2 、 SiC 、 $\text{Si}_3\text{N}_2\text{O}$ 、 Si_v ($0 < v \leq 2$)、 SnO_w ($0 < w \leq 2$)、 SnSiO_3 、 LiSiO あるいは LiSnO などがある。

【0034】

リチウムを吸蔵・脱離可能な負極材料としては、これらのうちいずれか1種または2種以上を混合してもよい。

【0035】

電解質層23は、例えば、非水溶媒に電解質塩であるリチウム塩を溶解させた電解液と、高分子材料とを含むゲル状の電解質よりなる。

【0036】

リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ あるいは $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ が挙げられ、これらのうちいずれか1種または2種以上を混合しても用いてもよい。

【0037】

非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、酢酸メチル、プロピオン酸メチ

ル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、2,4-ジフルオロアニソール、2,6-ジフルオロアニソールあるいは4-ブロモベラトロールなどが挙げられ、これらのうちいずれか1種または2種以上を混合してもよい。

【0038】

高分子材料としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキシドあるいはポリメタクリロニトリルなどが挙げられ、使用形態などに応じてこれらのうちいずれか1種または2種以上を混合して用いてもよい。

【0039】

セパレータ24としては、例えば、イオン透過度が大きく、所定の機械的強度を有する絶縁性の薄膜が用いられる。具体的には、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどのポリオレフィン系の材料よりなる多孔質膜、またはセラミック製の不織布などの無機材料よりなる多孔質膜が用いられる。これら2種以上の多孔質膜を積層して用いてもよい。セパレータ24の厚さは機械的強度および電池内容積を考慮して、1 μ m以上30 μ m以下とすることが好ましい。

【0040】

この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0041】

まず、例えば、正極活物質と、結着剤と、必要に応じて導電剤とを混合し、N-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散して正極合剤スラリーとする。結着剤としては、上述したように、合成ゴム系ラテックス型接着剤および増粘剤、または、マレイン酸変性ポリフッ化ビニリデンあるいはHFPr置換マレイン酸変性ポリフッ化ビニリデンを用いる。正極合剤スラリーを作製したのち、例えば、この正極合材スラリーを正極集電体層21aの両面あるいは片面に塗布し乾燥させ、圧縮成型して正極合剤層21bを形成し、正極21を作製する。このとき、正極集電体層21aの一端部には正極合剤スラリーを塗布せず、端部を露呈させる。

【0042】

次いで、例えば、負極活物質と、結着剤と、必要に応じて導電剤とを混合して負極合剤を調整し、N-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散して負極合剤スラリーとする。負極合剤スラリーを作製したのち、例えば、この負極合剤スラリーを負極集電体 2 2 a の両面あるいは片面に塗布し乾燥させ、圧縮成型して負極合剤層 2 2 b を形成し、負極 2 2 を作製する。このとき、負極集電体層 2 2 a の一端部には負極合剤スラリーを塗布せず、端部を露呈させる。

【 0 0 4 3 】

正極 2 1 および負極 2 2 を作製したのち、例えば、正極集電体層 2 1 a の露呈部分に正極リード線 1 1 を、負極集電体層 2 2 a の露呈部分に負極リード線 1 2 を、それぞれ抵抗溶接あるいは超音波溶接などにより取り付ける。

【 0 0 4 4 】

次いで、例えば、正極合剤層 2 1 b および負極合剤層 2 2 b の上に、ゲル状の電解質よりなる電解質層 2 3 を形成する。電解質層 2 3 は、例えば、電解液と、高分子材料と、この高分子材料の溶剤であるジメチルカーボネートとを混合して、この混合物を正極合剤層 2 1 b または負極合剤層 2 2 b の上に塗布したのち、乾燥させ、溶剤を揮発させることにより形成する。

【 0 0 4 5 】

電解質層 2 3 を形成したのち、例えば、図 2 に示したようにセパレータ 2 4、電解質層 2 3 を形成した正極 2 1、セパレータ 2 4、電解質層 2 3 を形成した負極 2 2 を順次積層して巻回し、最外周部には保護テープ 2 5 を例えば接着して電池素子 2 0 を形成する。

【 0 0 4 6 】

電池素子 2 0 を作製したのち、例えばアルミラミネートフィルムよりなる外装部材 3 0 a、3 0 b を用意して電池素子 2 0 をその間に挟み込み、減圧雰囲気中において外装部材 3 0 a、3 0 b を電池素子 2 0 に圧着させると共に、外装部材 3 0 a、3 0 b の外縁部同士を熱融着などにより密着させて封入する。この際、正極リード線 1 1 および負極リード線 1 2 との外装部材 3 0 a、3 0 b との間に例えば密着フィルム 3 1 を挿入し、外装部材 3 0 a、3 0 b から正極リード線 1 1 および負極リード線 1 2 を導出させる。これにより、二次電池の組み立てが終

了する。なお、二次電池の形状は、図 1 および図 2 に示したような形状に限らず他の形状としてもよい。

【 0 0 4 7 】

二次電池を組み立てたのち、例えば、この二次電池を一軸加圧しながら、常温よりも高い温度に加熱する。すなわち、外装部材 3 0 a, 3 0 b を介して、電池素子 2 0 を加圧しながら加熱する。これにより、電解質層 2 3 に含まれる電解液を正極合剤層 2 1 b および負極合剤層 2 2 b に浸透させ、電解質層 2 3 と正極 2 1 および負極 2 2 との密着性を高める。また、電極活物質同士の密着性を高め、電極活物質の接触抵抗を低下させる。以上の工程により二次電池が完成する。

【 0 0 4 8 】

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極 2 1 からリチウムイオンが離脱し、電解質層 2 3 およびセパレータ 2 4 を介して負極 2 2 に吸蔵される。放電を行うと、例えば、負極 2 2 からリチウムイオンが離脱し、電解質層 2 3 およびセパレータ 2 4 を介して正極 2 1 に吸蔵される。ここでは、正極合剤層 2 1 a に含まれる結着剤が少量に抑えられると共に、電極の活物質量の含有量が増えているので、電池の内部抵抗が減少し、充放電容量および充放電サイクル寿命が向上し、特に負荷特性が向上する。

【 0 0 4 9 】

また、充電終止電圧は 4. 0 V 以下とする。4. 0 V を超えると、正極合剤層 2 1 b に含まれる上述した結着剤が分解し、サイクル特性および負荷放電容量の低下を招いてしまうからである。但し、正極活物質としてリチウムリン酸化物を用いるようにすれば、充電終止電圧を 4. 0 V 以下として、良好な電池特性を得られる。

【 0 0 5 0 】

このように、本実施の形態によれば、正極合剤層 2 1 b に結着剤として合成ゴム系ラテックス型接着剤および増粘剤を所定量含有するようにしたので、柔軟性を有する平滑な正極 2 1 を得ることができ、電極剥離および割れを防ぐことができる。また、合成ゴム系ラテックス型接着剤および増粘剤、またはマレイン酸変性ポリフッ化ビニリデンを所定量含有するようにしたので、結着剤の含有量が低

くなり、正極活物質量の割合を増やすことができ、容量を増大させることができると共に、正極21中の電子の移動をスムーズとすることができる。よって、充放電容量および充放電サイクル寿命を向上させることができると共に、負荷特性を向上させることができる。

【0051】

特に、マレイン酸変性ポリフッ化ビニリデンの変性量を、0.1質量%以上0.4質量%以下とし、また、マレイン酸変性ポリフッ化ビニリデンの一部を5質量%以下のヘキサフルオロプロピレンで置換するようにすれば、より高い放電容量が得られ、サイクル特性および高負荷特性をより改善することができる。

【0052】

【実施例】

更に、本発明の具体的な実施例について、図1および図2を参照して詳細に説明する。

【0053】

(実施例1-1～1-2)

先ず、正極活物質として、リチウムリン酸化物であるリチウム鉄リン酸化物 (LiFePO_4) を次の条件で作製した。リン酸リチウムとリン酸化鉄(II)・八水和物をリチウムと鉄の元素比率が1:1になるよう混合し、ケッチェンブラック粉末を焼成後に得られる焼成物全体の10%となるように添加して混合試料とした。そしてこの混合試料をアルミナ製容器に投入し、試料/アルミナボール重量比率50%、回転速度250rpm、運転時間10時間の条件で遊星型ボールミルによるミリングを行った。その後セラミックるつぼ中で窒素雰囲気中の電気炉にて600℃で5時間焼成を行い炭素材を含む LiFePO_4 の焼成物を得た。

【0054】

そして、この LiFePO_4 を正極活物質として用い、炭素材を含む LiFePO_4 の焼成物とアンモニウム塩型ポリアクリル酸(PAA)とをプラネタリーミキサーにて十分に混練し、スチレンブタジエンゴムラテックス(SBR)を加えて正極合剤を調製した。このとき炭素材を含む LiFePO_4 の焼成物とア

ンモニウム塩型ポリアクリル酸とスチレンブタジエンゴムラテックスとの質量比が $(99-x):1:x$ となるようにした。xの値は、実施例1-1～1-2で表1に示したように変化させた。この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーにした。次いで、この正極合剤スラリーを帯状のアルミニウム箔よりなる正極集電体層21aの両面に均一に塗布して乾燥させた。そののち、ローラープレス機により圧縮成型して帯状の正極合剤層21bを形成し、所定の大きさに裁断してシート状の正極21を作製した。

【0055】

【表1】

	結着剤	SBR 質量比 x	PAA 質量比	PVDF 質量比 y	結着剤総量 の質量比	剥離強度 試験
実施例 1-1	SBR+PAA	2	1	—	3	十分
実施例 1-2	SBR+PAA	4	1	—	5	強い
比較例 1-1	SBR+PAA	1	1	—	2	不十分
比較例 1-2	SBR+PAA	5	1	—	6	測定不可
比較例 1-3	PVDF	—	—	3	3	不十分
比較例 1-4	PVDF	—	—	6	6	十分

【0056】

次に、負極活物質であるメソフェーズカーボンマイクロビーズと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを質量比が90:10の割合で混合し負極合剤を調製した。次いで、この負極合剤に溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンを加えて、攪拌混合し、負極合剤スラリーとした。次いで、この負極合剤スラリーを帯状の銅箔よりなる負極集電体層22aの両面に均一に塗布して乾燥させた。そののち、ローラープレス機により圧縮成型して帯状の負極合剤層22bを形成し、所定の大きさに裁断してシート状の負極22を作製した。

【0057】

更に、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを混合した溶媒に LiPF_6 を溶解させ電解液を作製した。そののち、この電解液と、高分子材料と、この高分子材料の溶剤であるジメチルカーボネートとを混合攪拌し、ゲル状の電解質を得た。

【0058】

正極21、負極22および電解質を作製したのち、正極集電体層21aに正極リード線11を取り付けると共に、正極合剤層21bの上に電解質を塗布し、ジメチルカーボネートを揮発させ、電解質層23を形成した。また、負極集電体層22aに負極リード線12を取り付けると共に、負極合剤層22bの上に電解質を塗布し、ジメチルカーボネートを揮発させ、電解質層23を形成した。続いて、厚さ9 μm の微孔性ポリプロピレンフィルムよりなる一対のセパレータ24を用意し、セパレータ24、正極21、セパレータ24、負極22の順に積層して、巻回し、保護テープ25を接着して電池素子20とし、実施例1-1～1-2についてそれぞれ作製した。

【0059】

以上のようにして作製した実施例1-1～1-2の電池素子20について、JIS B 7721に基づき、剥離強度試験を行った。得られた結果を表1に示す。表1中の剥離強度試験の評価は、結着力が7 gf/mm以上であれば「強い」、2 gf/mm以上7 gf/mm未満であれば「十分」、2 gf/mm未満であれば「不十分」とした。

【0060】

実施例1-1～1-2に対する比較例1-1～1-2として、炭素材を含む LiFePO_4 の焼成物とアンモニウム塩型ポリアクリル酸とスチレンブタジエンゴムラテックスとの質量比、 $(99-x):1:x$ 、のxの値を表1に示したように変化させたことをのぞき、他は実施例1-1～1-2と同様にして電池素子20を作製した。さらに、実施例1-1～1-2に対する比較例1-3～1-4として、アンモニウム塩型ポリアクリル酸とスチレンブタジエンゴムラテックスとからなる結着剤の代わりに、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)からなる結着

剤を用い、炭素材を含む LiFePO_4 の焼成物とポリフッ化ビニリデンとの質量比 $(100-y):y$ で正極合剤を調製したことをのぞき、他は実施例1-1～1-2と同様にして電池素子20を作製した。 y の値は比較例1-3～1-4で表1に示したように変化させた。なお、比較例1-4は従来の正極合剤に含まれる結着剤の典型的な例である。比較例1-1～1-4についても、実施例1-1～1-2と同様にして剥離強度試験を行った。得られた結果を表1に示す。

【0061】

表1からも分かるように、実施例1-1では十分な結着力が得られ、実施例1-2では強い結着力が得られた。しかし、比較例1-1では、十分な結着力を得ることができなかった。これは、結着剤であるスチレンブタジエンゴムラテックスが少なすぎたためと考えられる。また、結着剤の比較例1-2では、正極合剤の粘度が著しく上昇し、正極集電体層21aにうまく塗布することができなかった。これは、結着剤であるスチレンブタジエンゴムラテックスが多すぎたためと考えられる。また、3質量%ポリフッ化ビニリデンを含む比較例1-3においては、全く結着力を示さず、電極に激しい剥離が見られた。また、6質量%ポリフッ化ビニリデンを含む比較例1-4では十分な結着力は得られるものの、結着剤の含有量が多すぎた。

【0062】

すなわち、結着剤としてアンモニウム塩型ポリアクリル酸およびスチレンブタジエンゴムラテックスを用い、スチレンブタジエンゴムラテックスの含有量を2質量%以上4質量%以下とすることにより、結着剤の量が低くなり、十分な結着力すなわち強度の高い正極および二次電池が得られることが分かった。

【0063】

(実施例2-1～2-2)

炭素材を含む LiFePO_4 の焼成物とアンモニウム塩型ポリアクリル酸とスチレンブタジエンゴムラテックスとの質量比、 $(98-z):z:2$ 、の z の値を表2に示したように変化させたことをのぞき、他は実施例1-1と同様にして巻回状の電池素子20を作製した。以上のようにして作製した実施例2-1～2-2の電池素子20について、実施例1-1と同様にして剥離強度試験を行った

。得られた結果を表2に示す。表2中の剥離強度試験の評価は、表1と同様にして行った。

【0064】

【表2】

	結着剤	SBR 質量比	PAA 質量比 z	結着剤総量 の質量比	剥離強度 試験
実施例2-1	SBR+PAA	2	0.5	2.5	十分
実施例2-2	SBR+PAA	2	2.5	4.5	十分
比較例2-1	SBR+PAA	2	0.3	2.3	不十分
比較例2-2	SBR+PAA	2	3	5	測定不可

【0065】

実施例2-1～2-2に対する比較例2-1～2-2として、炭素材を含む LiFePO_4 の焼成物とアンモニウム塩型ポリアクリル酸とスチレンブタジエンゴムラテックスとの質量比、 $(98-z):z:2$ 、のzの値を表2に示したように変化させたことをのぞき、他は実施例2-1～2-2と同様にして電池素子20を作製した。比較例2-1～2-2についても、実施例2-1～2-2と同様にして剥離強度試験を行った。得られた結果を表2に示す。

【0066】

表2からも分かるように、実施例2-1～2-2では十分な結着力が得られた。しかし、比較例2-1では結着力が不十分であった。これは、アンモニウム型ポリアクリル酸の含有量が少なすぎたためと考えられる。比較例2-2では、正極合剤のゲル化が著しく、正極集電体層21aに塗布することができなかった。これは、アンモニウム型ポリアクリル酸の含有量が多すぎたためと考えられる。

【0067】

すなわち、結着剤としてアンモニウム塩型ポリアクリル酸およびスチレンブタ

ジエンゴムラテックスを用い、アンモニウム塩型ポリアクリル酸の含有量が0.5質量%以上2.5質量%以下とすることにより、正極合剤に程よく増粘効果を与え、十分な結着力が得られることが分かった。

【0068】

(実施例3-1～3-2)

炭素材を含む LiFePO_4 の焼成物とアンモニウム塩型ポリアクリル酸とスチレンブタジエンゴムラテックスとの質量比を97:1:2とした以外、実施例1-1と同様にして電池素子20を形成した。次いで、アルミラミネートフィルムよりなる外装部材30a, 30bを用意し、正極リード線11および負極リード線12と外装部材30a, 30bとの間に密着フィルム31を配置して、電池素子20を真空包装し、二次電池を組み立てた。

【0069】

以上のようにして作製した実施例3-1～3-2の二次電池について充放電サイクル試験および高負荷放電試験を行った。得られた結果を表3に示す。

【0070】

なお、充放電サイクル試験は次のようにして行った。まず、充電電流を100mAの定電流とし、表3に示す充電終止電圧に達するまで充電を行った。そのうち、100mAの定電流で電池電圧2.0Vに達するまで放電を行なった。同じ条件で充放電を繰り返し、充放電容量が安定する10サイクル目の放電容量をそれぞれ測定した。

【0071】

【表 3】

	正極活物質	結着剤	結着剤 (質量%)	充電 終止 電圧 (V)	10サイクル目 放電容量 (mAh)	1000mA 高負荷 放電容量 (mAh)
実施例 3-1	LiFePO ₄	SBR+PAA	3	3.6	519	421
実施例 3-2	LiFePO ₄	SBR+PAA	3	4.0	523	413
比較例 3-1	LiFePO ₄	SBR+PAA	3	4.2	273	138
比較例 3-2	LiCoO ₂	PVDF	6	4.2	485	342

【0072】

また、高負荷充放電試験は次のようにして行った。まず、充電電流を100mAの定電流とし、表3に示す充電終止電圧に達するまで充電を行った。そののち、1000mAの定電流で2.0Vに達するまで放電を行ない、放電容量をそれぞれ測定した。

【0073】

実施例3-1～3-2に対する比較例3-1として、実施例3-1と同様にして作製した二次電池について、充電終止電圧を4.2Vとする以外は実施例3-1～3-2と同様にして充放電サイクル試験および高負荷充放電試験を行なった。得られた結果を表3に示す。また、実施例3-1～3-2に対する比較例3-2として、正極活物質としてLiCoO₂を用い、結着剤として6質量%ポリフッ化ビニリデンとを質量比94：6で用いる以外は実施例3-1と同様にして作製した二次電池について、充電終止電圧を4.2Vとする以外は実施例3-1～3-2と同様にして充放電サイクル試験および高負荷充放電試験を行なった。得られた結果を表3に示す。なお、比較例3-2の正極合剤は従来の典型例である。

【0074】

表3から分かるように、実施例3-1～3-2によれば、10サイクル目の放

電容量が519 mA h以上と高く、1000 mAの高負荷放電容量は413 mA h以上と高かった。これに対し、比較例3-1では10サイクル目の放電容量が273 mA h、高負荷放電容量も138 mA hでどちらの容量も非常に低かった。つまり、実施例3-1～3-2では、サイクル特性および高負荷放電容量が向上したことが分かった。これは、充電OCV (Open Circuit Voltage: 開放電圧) が4.0 V以下の電位であれば、アンモニウム塩型ポリアクリル酸およびスチレンブタジエンゴムラテックスの分解は起こらず、4.2 V以上の電位では、アンモニウム塩型ポリアクリル酸もしくはスチレンブタジエンゴムラテックスが分解を起こすためと考えられる。また、比較例3-2では結着剤の含有量が実施例3-1～3-2の2倍であり、10サイクル目の放電容量が485 mA hと低くはなかったが、高負荷放電容量が342 mA hで低かった。つまり、アンモニウム塩型ポリアクリル酸およびスチレンブタジエンゴムラテックスを結着剤として用いた場合、結着剤の総量が減っても良好なサイクル特性が得られ、高負荷放電容量が改善されることが確認できた。

【0075】

すなわち、充電終止電圧を4.0 V以下とすれば、アンモニウム塩型ポリアクリル酸およびスチレンブタジエンゴムラテックスを結着剤として用いることができ、したがって、結着剤の含有量を低くすることができ、サイクル特性および高負荷放電容量が向上したことが確認された。

【0076】

なお、実施例1-1～3-2では、アンモニウム塩型ポリアクリル酸を増粘剤として用いたが、ナトリウム塩型ポリアクリル酸、アンモニウム塩型のカルボキシメチルセルロース、あるいはナトリウム塩型カルボキシメチルセルロースでも同様の効果が確認された。

【0077】

また、実施例1-1～3-2では、 LiFePO_4 を正極活物質として用いたが、充電終止電圧が4.0 V以下のその他の系、例えば $\text{LiFe}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{PO}_4$ 、あるいは $\text{LiFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$ を正極活物質として用いた系でも同様の効果が確認さ

れた。

【 0 0 7 8 】

したがって、実施例 1 - 1 ~ 3 - 2 によれば、充電終止電圧が 4. 0 V 以下である二次電池において、正極 2 1 の結着剤として、スチレンブタジエンゴムラテックスのような合成ゴム系ラテックス型接着剤およびアンモニウム塩型ポリアクリル酸のような増粘剤を用いることにより、サイクル特性および高負荷放電容量が向上することが分かった。すなわち、充放電容量、容量維持率、放電サイクル寿命が向上し、特に負荷特性が向上した二次電池が得られることができることが分かった。

【 0 0 7 9 】

なお、上記実施例では、合成ゴム系ラテックス型接着剤および増粘剤の材料について具体的に例を挙げて説明したが、上記実施の形態において説明した範囲内であれば他の組成のものを用いても同様の結果を得ることができる。

【 0 0 8 0 】

(実施例 4 - 1 ~ 4 - 2)

正極合剤を次のようにして調整したことをのぞき、実施例 1 - 1 と同様にして電池素子 2 0 を作製した。まず、炭素材を含む LiFePO_4 の焼成物と、マレイン酸変性され、一部をヘキサフルオロプロピレン (HFPr) にて置換されたポリフッ化ビニリデン (以下、HFPr 置換マレイン酸変性 PVDF と呼ぶ) とを十分に混練し正極合剤を調製した。ここで、HFPr 置換マレイン酸変性 PVDF は、マレイン酸変性量が 0. 3 質量% で、ヘキサフルオロプロピレン置換に用いられたヘキサフルオロプロピレンの量 (以下、HFPr 置換量と呼ぶ) は 3 質量% である。また、炭素材を含む LiFePO_4 の焼成物と、HFPr 置換マレイン酸変性 PVDF からなる結着剤との質量比が $(100 - p) : p$ となるようにし。p の値は、実施例 4 - 1 ~ 4 - 2 で表 4 に示したように変化させた。以上のようにして作製した実施例 4 - 1 ~ 4 - 2 の電池素子 2 0 について、実施例 1 - 1 と同様にして剥離強度試験を行った。得られた結果を表 4 に示す。表 4 中の剥離強度試験の評価は、表 1 と同様にして行った。

【 0 0 8 1 】

【表4】

	結着剤	マレイン酸 変性量 (質量%)	HFPr 置換量 (質量%)	結着剤 質量比 p	剥離強度 試験
実施例 4-1	HFPr置換 マレイン酸変性 PVDF	0.3	3	0.5	十分
実施例 4-2	HFPr置換 マレイン酸変性 PVDF	0.3	3	4	強い
比較例 4-1	HFPr置換 マレイン酸変性 PVDF	0.3	3	0.3	不十分
比較例 4-2	HFPr置換 マレイン酸変性 PVDF	0.3	3	5	測定不可
比較例 1-3	PVDF	—	—	3	不十分
比較例 1-4	PVDF	—	—	6	十分

【0082】

実施例4-1～4-2に対する比較例4-1～4-2として、炭素材を含む LiFePO_4 の焼成物と、HFPr置換マレイン酸変性PVDFからなる結着剤との質量比、 $(100-p):p$ 、のpの値を表4に示したように変化させたことをのぞき、他は実施例4-1～4-2と同様にして電池素子20を作製した。比較例4-1～4-2についても、実施例4-1～4-2と同様にして剥離強度試験を行った。得られた結果を表4に示す。また、実施例4-1～4-2に対する比較例として、比較例1-3～1-4の結果も併せて表4に示す。なお、比較例1-3～1-4で用いたポリフッ化ビニリデンはマレイン酸変性もヘキサフルオロプロピレン置換もされていない。

【0083】

表4からも分かるように、実施例4-1では十分な結着力が得られ、実施例4

－2では強い結着力が得られた。しかし、比較例4－1では、十分な結着力を得ることができなかった。これは、結着剤であるHFPr置換マレイン酸変性PVDFが少なすぎたためと考えられる。また、結着剤の比較例4－2では、正極合剤のゲル化が著しく、正極集電体層21aにうまく塗布することができなかった。これは、結着剤であるHFPr置換マレイン酸変性PVDFが多すぎたためと考えられる。また、3質量%ポリフッ化ビニリデンを含む比較例1－3においては、全く結着力を示さず、電極に激しい剥離が見られた。また、6質量%ポリフッ化ビニリデンを含む比較例4－4では十分な結着力は得られるものの、結着剤の含有量が多すぎた。

【0084】

すなわち、結着剤としてHFPr置換マレイン酸変性PVDFを用い、HFPr置換マレイン酸変性PVDFの含有量を0.5質量%以上4質量%以下とすることにより、結着剤の含有量が低くなり、十分な結着力すなわち強度の高い正極および二次電池が得られることが分かった。

【0085】

(実施例5－1～5－2)

HFPr置換マレイン酸変性PVDFのマレイン酸変性量を表5に示したように変化させ、炭素材を含む LiFePO_4 の焼成物とHFPr置換マレイン酸変性PVDFとの質量比を98：2としたことをのぞき、他は実施例4－1と同様にして巻回状の電池素子20を作製した。以上のようにして作製した実施例5－1～5－2の電池素子20について、実施例4－1と同様にして剥離強度試験を行った。得られた結果を表5に示す。表5中の剥離強度試験の評価は、表4と同様にして行った。

【0086】

【表 5】

	結着剤	マレイン酸 変性量 (質量%)	HFP 置換量 (質量%)	結着剤 質量比 p	剥離強度 試験
実施例 5-1	HFP置換 マレイン酸変性 PVDF	0.1	3	2	十分
実施例 5-2	HFP置換 マレイン酸変性 PVDF	0.4	3	2	強い
比較例 5-1	HFP置換 マレイン酸変性 PVDF	0.05	3	2	不十分
比較例 5-2	HFP置換 マレイン酸変性 PVDF	0.5	3	2	測定不可

【0087】

実施例 5-1～5-2 に対する比較例 5-1～5-2 として、HFP 置換マレイン酸変性 PVDF のマレイン酸変性量を表 5 に示したように変化させ、炭素材を含む LiFePO_4 の焼成物と HFP 置換マレイン酸変性 PVDF との質量比を 98 : 2 としたことをのぞき、他は実施例 4-1 と同様にして巻回状の電池素子 20 を作製した。比較例 5-1～5-2 についても、実施例 5-1～5-2 と同様にして剥離強度試験を行った。得られた結果を表 5 に示す。

【0088】

表 5 から分かるように、実施例 5-1 では十分な結着力が得られ、実施例 5-2 では強い結着力が得られた。しかし、比較例 5-1 では、結着力が不十分で、強度が不十分な正極 21 が得られた。これは、マレイン酸変性量が少なすぎたためと考えられる。また、比較例 5-2 では、正極合剤のゲル化が著しく、正極集電体層 21a に塗布することができなかった。これは、マレイン酸変性量が多すぎたためと考えられる。

【0089】

すなわち、結着剤としてHFPr置換マレイン酸変性PVDFを用い、HFPr置換マレイン酸変性PVDFのマレイン酸変性量を0.1質量%以上0.4質量%以下とすることにより、強い結着力すなわち高い強度の正極および二次電池が得られ、また結着剤の減量にも貢献することが分かった。

【0090】

(実施例6-1～6-3)

炭素材を含む LiFePO_4 の焼成物と、マレイン酸変性ポリフッ化ビニリデン（以下、マレイン酸変性PVDFと呼ぶ）との質量比を98：2として正極合剤を調整した。このときのマレイン酸変性PVDFのマレイン酸変性量を0.3質量%とし、ヘキサフルオロプロピレン置換に用いられたヘキサフルオロプロピレンの量（以下、HFPr置換量と呼ぶ）を表6に示すように変化させた。この点以外は、実施例4-1と同様にして電池素子20を形成した。

【0091】

【表6】

	HFPr 置換量 (質量%)	結着剤 (質量%)	剥離強度 試験	10サイクル目 放電容量 (mAh)	1000mA 高負荷 放電容量 (mAh)
実施例6-1	5	2	強い	521	418
実施例6-2	無置換	2	強い	509	398
実施例6-3	6	2	強い	295	152

【0092】

以上のようにして作製した実施例6-1～6-3の電池素子20について、実施例4-1と同様にして剥離強度試験を行った。得られた結果を表6に示す。表6中の剥離強度試験の評価は、表4と同様にして行った。

【0093】

さらに、アルミラミネートフィルムよりなる外装部材 3 0 a, 3 0 b を用意し、正極リード線 1 1 および負極リード線 1 2 と外装部材 3 0 a, 3 0 b t の間に密着フィルム 3 1 を配置して、以上のようにして作製した実施例 6 - 1 ~ 6 - 3 の電池素子 2 0 を真空包装し、二次電池を組み立てた。

【 0 0 9 4 】

以上のようにして作製した実施例 6 - 1 ~ 6 - 3 の二次電池について、実施例 3 - 1 ~ 3 - 2 と同様にして、充放電サイクル試験および高負荷放電試験を行った。得られた結果を表 6 に示す。

【 0 0 9 5 】

表 6 から分かるように、実施例 6 - 1 ~ 6 - 3 ではいずれも強い結着力が得られた。すなわち、結着剤としてマレイン酸変性 P V D F あるいは H F P r 置換マレイン酸変性 P V D F を用いると、結着剤の含有量が低くなり、十分な結着力すなわち強度の高い正極および二次電池が得られることが分かった。

【 0 0 9 6 】

また、表 6 から分かるように、実施例 6 - 1 ~ 6 - 2 によれば、1 0 サイクル目の放電容量が 5 0 9 m A h 以上と高く、1 0 0 0 m A の高負荷放電容量は 3 9 8 m A h 以上と高かった。一方、実施例 6 - 3 では 1 0 サイクル目の放電容量が 2 9 5 m A h、高負荷放電容量も 1 5 2 m A h でどちらの容量も低かった。

【 0 0 9 7 】

すなわち、H F P r 置換量が 5 質量%以下の H F P r 置換マレイン酸変性 P V D F を用いれば、サイクル特性および高負荷放電容量が向上することが確認された。

【 0 0 9 8 】

(実施例 7 - 1 ~ 7 - 2)

結着剤として、マレイン酸変性量が 0. 3 質量%、H F P r 置換量が 3 質量%の H F P r 置換マレイン酸変性ポリフッ化ビニリデンを 2 質量%用いた以外、実施例 6 - 1 と同様にして二次電池を作製した。

【 0 0 9 9 】

以上のようにして作製した実施例 7 - 1 ~ 7 - 2 の二次電池について充放電サ

イクル試験および高負荷放電試験を行った。得られた結果を表7に示す。なお、充放電サイクル試験および高負荷放電試験は、充電終止電圧を表7に示したように変化させることをのぞき、実施例6-1～6-2と同様にして行った。

【0100】

【表7】

	正極活物質	結着剤	結着剤 (質量%)	充電 終止 電圧 (V)	10サイクル目 放電容量 (mAh)	1000mA 高負荷 放電容量 (mAh)
実施例7-1	LiFePO ₄	HFPr置換 マレイン酸変性 PVDF	2	3.6	522	420
実施例7-2	LiFePO ₄	HFPr置換 マレイン酸変性 PVDF	2	4.0	528	417
比較例7-1	LiFePO ₄	HFPr置換 マレイン酸変性 PVDF	2	4.2	276	140
比較例7-2	LiCoO ₂	PVDF	6	4.2	502	342

【0101】

実施例7-1～7-2に対する比較例7-1として、実施例7-1と同様にして作製した二次電池について、充電終止電圧を4.2Vとする以外は実施例7-1～7-2と同様にして充放電サイクル試験および高負荷充放電試験を行なった。得られた結果を表7に示す。また、実施例7-1～7-2に対する比較例7-2として、比較例3-2と同様にして二次電池を作製したのち、この比較例7-2の二次電池について、充電終止電圧を4.2Vとする以外は実施例7-1～7-2と同様にして充放電サイクル試験および高負荷充放電試験を行なった。得られた結果を表7に示す。

【0102】

表7から分かるように、実施例7-1～7-2によれば、10サイクル目の放

電容量が522mAh以上と高く、1000mAの高負荷放電容量は417mAh以上と高かった。これに対し、比較例7-1では10サイクル目の放電容量が276mAh、高負荷放電容量も140mAhでどちらの容量も非常に低かった。つまり、実施例7-1～7-2では、サイクル特性および高負荷放電容量が向上したことが分かった。これは、充電OCVが4.0V以下の電位であれば、マレイン酸変性PVDFの分解は起こらず、4.2V以上の電位では、マレイン酸変性PVDFが分解を起こすためと考えられる。また、比較例7-2では、結着剤の量が実施例7-1～7-2の3倍であり、10サイクル目の放電容量が502mAhと低くはなかったが、高負荷放電容量が342mAhで低かった。つまり、マレイン酸変性PVDFを結着剤として用いた場合、結着剤の総量が減っても良好なサイクル特性が得られ、高負荷放電容量が改善されることが確認できた。

【0103】

すなわち、充電終止電圧を4.0V以下とすれば、マレイン酸変性PVDFを結着剤として用いることができ、したがって、結着剤の含有量を低くすることができ、サイクル特性および高負荷放電容量が向上したことが確認された。

【0104】

また、実施例4-1～7-2では、 LiFePO_4 を正極活物質として用いたが、充電終止電圧が4.0V以下のその他の系、例えば $\text{LiFe}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{PO}_4$ 、あるいは $\text{LiFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$ を正極活物質として用いた系でも同様の効果が確認された。

【0105】

したがって、実施例4-1～7-2によれば、充電終止電圧が4.0V以下である二次電池において、正極21の結着剤として、マレイン酸変性PVDFを用いることにより、強度の高い正極21が得られることが分かった。さらにサイクル特性および高負荷放電容量が向上することが分かった。特に正極21の結着剤としてHFPr置換マレイン酸変性PVDFを用いることにより、サイクル特性および高負荷放電容量がさらに向上することが分かった。すなわち、充放電容量

、容量維持率、放電サイクル寿命が向上し、特に負荷特性が向上した二次電池を得ることができることが分かった。

【 0 1 0 6 】

なお、上記実施例では正極活物質として、リチウム鉄リン酸化物を挙げて説明したが、上記実施の形態において説明した範囲内であって、充電終止電圧 4. 0 V 以下の二次電池を実現できる正極活物質ならばどれに用いても同様の結果を得ることができる。また、リチウムを電極反応種として用いた二次電池について説明したが、上記実施の形態において説明した範囲内であって、充電終止電圧 4. 0 V 以下の二次電池を実現できる正極活物質ならばどれに用いても同様の結果を得ることができる。

【 0 1 0 7 】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、電池素子をアルミラミネートフィルムよりなる外装部材の内部に封入するようにしたが、他のラミネートフィルムよりなる外装部材の内部に封入するようにしてもよい。

【 0 1 0 8 】

また、上記実施の形態および実施例では、ゲル状の電解質を用いるようにしたが、他の電解質、例えば、液状の電解質である電解液、またはイオン伝導性を有する高分子化合物に電解質塩を分散させた固体状の高分子電解質、または固体状の無機電解質などを用いてもよい。

【 0 1 0 9 】

固体状の電解質には、高分子化合物として、例えば、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、ポリメタクリレートなどのエステル系高分子化合物、アクリレート系高分子化合物を単独あるいは混合して、または分子中に共重合させて用いることができる。また、無機伝導体としては、窒化リチウム、ヨウ化リチウムあるいは水酸化リチウムの多結晶、ヨウ化リチウムと三酸化ニクロムとの混合物、またはヨウ化リチウムと硫化チリウムと亜硫化二リンとの混合物などを用いることができる。

【0110】

更に、上記実施の形態および実施例では、正極および負極を巻回するようにしたが、正極および負極を折り畳んだり、あるいは積み重ねてもよい。

【0111】

また、上記実施の形態および実施例では、巻回構造を有する電池素子を外装部材の内部に封入した二次電池について一例を具体的に挙げて説明したが、本発明は他の構成を有する二次電池についても適用することができる。加えて、円筒型の二次電池またはコイン型、ボタン型、角型など、他の形状を有する二次電池についても同様に適用することができる。

【0112】

【発明の効果】

以上説明したように請求項1ないし請求項8のいずれか1項に記載の正極、または請求項9ないし請求項16のいずれか1項に記載の電池によれば、正極合剤層に、結着剤として、合成ゴム系ラテックス型接着剤および増粘剤を所定量含むようにしたので、柔軟性および平滑性を向上させることができ、電極剥離および割れを防ぐことができる。また、合成ゴム系ラテックス型接着剤および増粘剤、またはマレイン酸変性ポリフッ化ビニリデンを所定量含むようにしたので、結着剤の含有量を低くして、正極活物質量の割合を増やすことができ、容量を増大させることができると共に、正極中の電子の移動をスムーズとすることができる。よって、充放電容量および充放電サイクル寿命を向上させることができると共に、負荷特性を向上させることができる。

【0113】

特に、請求項2あるいは請求項7記載の正極または請求項10あるいは請求項15記載の電池によれば、正極活物質として、オリビン型構造を有するリチウムリン酸化物を含有するようにしたので、充電終止電圧が4.0V以下において、良好な電池特性を得ることができる。

【0114】

また、請求項3あるいは請求項8記載の正極または請求項11あるいは請求項16記載の電池によれば、正極活物質内に炭素材を所定量含有するようにしたの

で、より良好な導電性を得ることができ、負荷特性および充放電容量をさらに向上させることができる。

【0115】

更に、請求項5記載の正極または請求項13記載の電池によれば、マレイン酸変性されたポリフッ化ビニリデンの変性量を0.1質量%以上0.4質量%以下とするようにしたので、電極剥離をより効果的に防ぐことができる。

【0116】

加えて、請求項6記載の正極または請求項14記載の電池によれば、マレイン酸変性ポリフッ化ビニリデンの一部がヘキサフルオロプロピレンにて置換されたものを用い、その置換割合を5質量%以下とするようにしたので、サイクル特性および高負荷放電容量をさらに向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の一実施の形態に係る二次電池の分解斜視図である。

【図2】

図1に示した電池素子のI-I線に沿った断面図である。

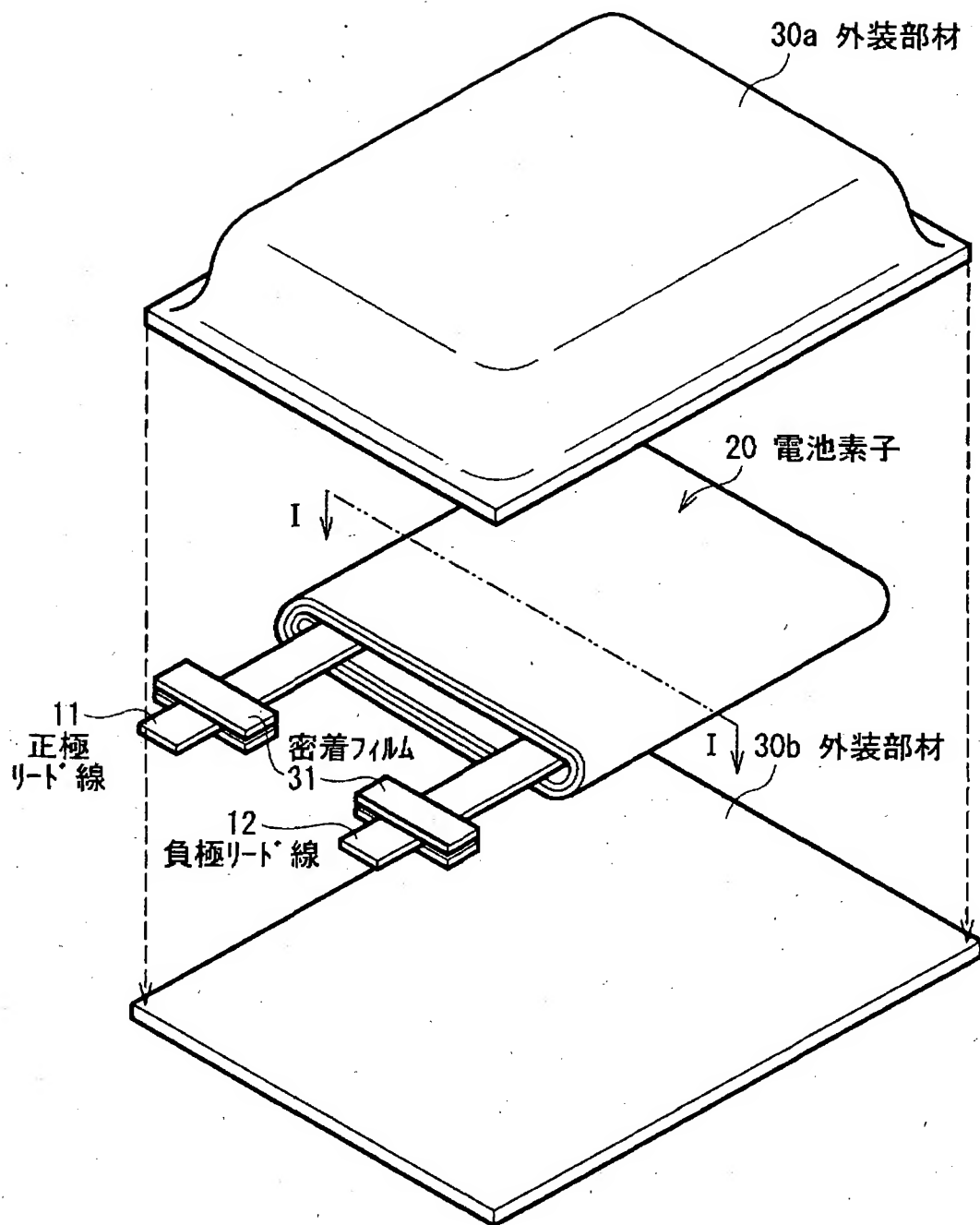
【符号の説明】

11…正極リード線、12…負極リード線、20…電池素子、21…正極、21a…正極集電体層、21b…正極合剤層、22…負極、22a…負極集電体層、22b…負極合剤層、23…電解質、24…セパレータ、25…保護テープ、30a、30b…外装部材、31…密着フィルム

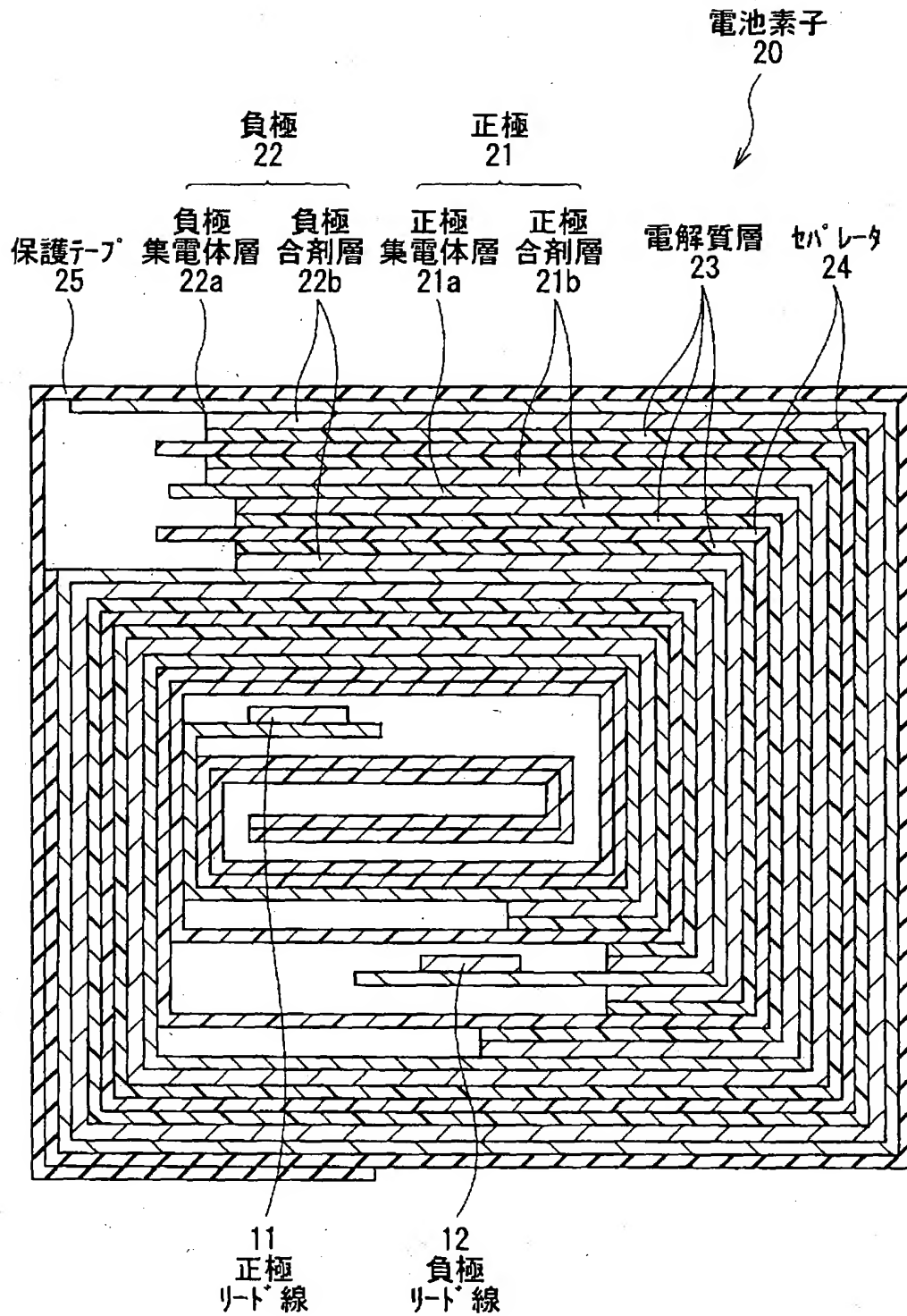
【書類名】

図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 強度の高い正極と、負荷特性、充放電サイクル特性および電池容量が良好な二次電池を提供する。

【解決手段】 二次電池は、帯状の正極21と負極22とがセパレータ24を介して巻回された電池素子20を備える。正極21は、正極活物質と結着剤とを含む正極合剤層21bを有している。結着剤としては、合成ゴム系ラテックス型接着剤および増粘剤、またはマレイン酸変性されたポリフッ化ビニリデンが好ましい。正極合剤層21bにおけるそれらの含有量は、合成ゴム系ラテックス型接着剤が2質量%～4質量%、増粘剤が0.5質量%～2.5質量%、マレイン酸変性されたポリフッ化ビニリデンが0.5質量%～4質量%の範囲内であることが好ましい。このような結着剤を用いることにより、優れた負荷特性、充放電サイクル特性、電池容量を得ることができる。

【選択図】 図2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号

氏 名 ソニー株式会社